

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/003080

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 015 116.4
Filing date: 27 March 2004 (27.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23. 03. 2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 015 116.4

Anmeldetag: 27. März 2004

Anmelder/Inhaber: Umicore AG & Co KG, 63457 Hanau/DE

Bezeichnung: Stickoxid-Speichermaterial und daraus hergestellter
Stickoxid-Speicherkatalysator

IPC: B 01 D, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 8. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

AGU/KS

Stickoxid-Speichermaterial und daraus hergestellter Stickoxid-Speicher-katalysator

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Speichermaterial für Stickoxide und einen daraus hergestell-
5 ten Stickoxid-Speicher-katalysator zur Verminderung der Stickoxide im Abgas von
Magermotoren.

Stickoxid-Speicher-katalysatoren verschiedenartiger Zusammensetzungen sind aus der
Patentliteratur bekannt, zum Beispiel auch aus der europäischen Offenlegungsschrift
EP 1 317 953 A1 (entspricht US 2003/0125202 A1) der Anmelderin.

10 Der Stickoxid-Speicher-katalysator der EP 1 317 953 A1 enthält eine oxidationsaktive
Komponente, wie zum Beispiel Platin, auf einem Trägermaterial und Stickoxidspei-
cherkomponenten auf Basis von Oxiden, Carbonaten oder Hydroxiden von Elementen
aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, den Alkali-
metallen, den Seltenerdmetallen oder Mischungen davon. Als Trägermaterial für die
15 Stickoxid-Speicherkomponenten wird gemäß der EP 1 317 953 A1 ein Cer-Zirkon-
Mischoxid eingesetzt. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Stickoxid-
Speicher-katalysators bezüglich der Breite des Temperaturfensters, des Speicherwir-
kungsgrades und der Alterungsstabilität beruhen wesentlich auf dem für das Platin
verwendeten Trägermaterial aus einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid,
20 wobei das Magnesiumoxid in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht des Mg-Al-Mischoxids, vorliegt. Eine weitere vorteilhafte Variante
des Speicher-katalysators erhält man gemäß der EP 1 317 953 A1, wenn das mit Platin
katalysierte Mg-Al-Mischoxid durch Imprägnieren zusätzlich mit Ceroxid oder
Praseodymoxid dotiert wird.

25 Aus der DE 198 13 655 A1 (entspricht US 6338831 B1) der Anmelderin ist ein
Speichermaterial für Schwefeloxide bekannt, welches ein Magnesium-Aluminium-
Mischoxid ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) enthält, wobei das Speichermaterial ein Molverhältnis von
Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid von über 1,1:1 aufweist und das im stöchiometri-
schen Überschuß vorhandene Magnesiumoxid homogen in hochdisperser Form im
30 Speichermaterial verteilt ist.

Die steigenden Anforderungen an die Schadstoffumsetzung und die Dauerhaltbarkeit
der Katalysatoren sowie auch die ökonomisch bedingte Forderung nach Verringerung

des Edelmetalleinsatzes bei gleicher Katalysatorleistung machen eine ständige Weiterentwicklung der Katalysatoren notwendig. Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, basierend auf der EP 1 317 953 A1 ein verbessertes Stickoxid-Speichermaterial und einen unter Verwendung dieses Materials hergestellten Stickoxid-Speicherkatalysator mit weiter verbesserter Schadstoffumsetzung und/oder vermindertem Edelmetalleinsatz zur Verfügung zu stellen. Bezüglich des technischen Hintergrundes der Erfindung und des Standes der Technik wird auf die genannte Patentanmeldung verwiesen.

Vor einer eingehenden Erläuterung der Erfindung werden im folgenden einige Begriffe definiert, die für die Erfindung von Bedeutung sind:

Unter einem Mischoxid wird im Rahmen der Erfindung ein oxidisches, festes Pulvermaterial verstanden, welches aus wenigstens zwei Komponenten besteht, die eine Mischung auf atomarer Ebene bilden. Dieser Begriff schließt physikalische Mischungen oxidischer Pulvermaterialien aus. Eine wesentliche Komponente des erfindungsgemäßen Katalysators ist ein homogenes Mischoxid aus Magnesiumoxid und Aluminiumoxid. Es wird im Rahmen dieser Erfindung als Mg-Al-Mischoxid bezeichnet. Seine Zusammensetzung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit über den Querschnitt eines Pulverkorns konstant, das heißt homogen.

Im folgenden wird zwischen einem Stickoxid-Speichermaterial und den Stickoxid-Speicherkomponenten unterschieden. Stickoxid-Speicherkomponenten sind zum Beispiel die Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, der Alkalimetalle, der Seltenerdmetalle oder Mischungen davon, die auf Grund ihrer basischen Eigenschaften in der Lage sind, mit den sauren Stickoxiden des Abgases Nitrate zu bilden und sie auf diese Weise abzuspeichern. Ein Stickoxid-Speichermaterial besteht aus den Speicherkomponenten, die zur Erzeugung einer großen Wechselwirkungsfläche mit dem Abgas in möglichst hoher Dispersion auf geeigneten Trägermaterialien abgeschieden sind.

Weitere wichtige Komponenten von Katalysatoren sind sogenannte Sauerstoff speichernde Materialien wie zum Beispiel Materialien auf der Basis von Ceroxid. Ceroxid ist auf Grund eines Wechsels in der Oxidationsstufe von +3 nach +4 und umgekehrt in der Lage, im mageren Abgas (Sauerstoffüberschuß) Sauerstoff zu speichern und im fetten Abgas (Sauerstoffmangel) Sauerstoff wieder abzugeben.

Es wurde nun gefunden, daß die Leistungen des Stickoxid-Speicher-katalysators der EP 1 317 953 A1 noch weiter verbessert werden können, wenn nicht nur für die oxidationsaktive Komponente Platin das homogene, mit Ceroxid und/oder Praseodymoxid dotierte Mg-Al-Mischoxid als Trägermaterial eingesetzt wird, sondern auch für die
5 Stickoxid-Speicher-komponenten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein verbessertes Stickoxid-Speichermaterial sowie ein unter Verwendung dieses Speichermaterials hergestellter Stickoxid-Speicher-katalysator.

Das erfindungsgemäße Stickoxid-Speichermaterial enthält wenigstens eine Stickoxid-Speicher-komponente auf einem mit Seltenerd-oxiden dotierten, homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid (Mg-Al-Mischoxid) als Trägermaterial, wobei das Magnesium-Aluminium-Mischoxid 1 bis 30 Gew.-% Magnesiumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids, enthält.
10

Bevorzugt enthält das homogene Mg-Al-Mischoxid 5 und weniger als 28, insbesondere zwischen 10 und 25 Gew.-% Magnesiumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mg-Al-Mischoxids. Das Magnesiumoxid des Speichermaterials liegt daher vollständig als homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid vor, während freies Aluminiumoxid im Überschuß vorhanden ist.
15

Als Seltenerd-oxide eignen sich für das erfindungsgemäße Speichermaterial die Oxide der Seltenerdmetalle aus der Gruppe bestehend aus Cer, Praseodym, Neodym, Lanthan, Samarium und Mischungen davon, insbesondere Cer- und/oder Praseodymoxid und besonders Ceroxid. Die Konzentration der Seltenerd-oxide im Speichermaterial beträgt bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials.
20

Als Stickoxid-Speicher-komponenten werden bevorzugt Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Elementen aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, den Alkalimetallen oder Mischungen davon verwendet.
25

Der erfindungsgemäße Stickoxid-Speicher-katalysator enthält Platin als oxidationsaktive Komponente und das beschriebene Speichermaterial, wobei für Platin ebenfalls ein mit Seltenerd-oxiden dotiertes, homogenes Mg-Al-Mischoxid als Trägermaterial dient.

Eine zweite, vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich, wenn Platin auf dem Stickoxid-Speichermaterial selbst aufgebracht ist und der Katalysator zusätzlich ein Sauerstoff speicherndes Material auf der Basis von Ceroxid enthält.
30

Das im Mg-Al-Mischoxid vorliegende Magnesiumoxid ist auf Grund seiner basischen Eigenschaften selbst als Speicherkomponente für Stickoxide geeignet. Untersuchungen der Erfinder zur Speicherung von Stickoxiden mit Hilfe des homogenen Mg-Al-Mischoxids zeigten jedoch eine unbefriedigende Speicherwirkung. Erst die Verwen-
5 dung des Mg-Al-Oxids als Trägermaterial für andere Speicherkomponenten, insbesondere solchen auf der Basis von Bariumoxid und/oder Strontiumoxid, zeigte überraschenderweise eine deutliche Verbesserung des noch zu definierenden NOx-Speicherwirkungsgrades.

Als wesentlich für das Trägermaterial erwies es sich hierbei, daß Magnesiumoxid und
10 Aluminiumoxid ein homogenes Mischoxid bilden. In einem solchen Mischoxid aus Magnesiumoxid und γ -Aluminiumoxid nehmen die Magnesiumionen einen Teil der Gitterplätze von Aluminiumionen ein. Dieses Mischoxid weist eine gute Temperaturstabilität auf. Die Temperaturstabilität ist jedoch nur dann optimal, wenn dafür Sorge getragen wird, daß das Magnesiumoxid möglichst homogen über das gesamte Korn des
15 Mischoxids verteilt ist. Eine nur oberflächliche Einbringung des Magnesiumoxids in das Korn eines Aluminiumoxids führt nicht zur gewünschten Temperaturstabilität.

Bevorzugt kann ein solches Material durch einen sogenannten Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden. Ein solcher Prozeß wird zum Beispiel in der US 6,217,837 B1 beschrieben. Ebenso geeignet ist das in der DE 195 03 522 A1 beschriebene Verfahren unter
20 Verwendung von Alkoholatgemischen und anschließender Hydrolyse mit Wasser.

Die nachträgliche Imprägnierung von Aluminiumoxid mit löslichen Vorläuferverbindungen von Magnesiumoxid und Calcinierung zur Überführung der Vorläuferverbindung in Magnesiumoxid führt bei üblichen Calciniertemperaturen nicht zu homogenen Mg-Al-Mischoxiden. Versucht man die Bildung von homogenen Mg-Al-Mischoxiden
25 durch Erhöhen der Calciniertemperaturen zu erzwingen, erhält man niedrigoberflächige Mischoxide, die für katalytische Anwendungen wenig geeignet sind.

Das homogene Mg-Al-Mischoxid weist dagegen eine spezifische Oberfläche von mehr als 40, insbesondere von 100 bis 200 m²/g auf. Besonders bevorzugt sind Mg-Al-Mischoxide mit einer spezifischen Oberfläche von 130 bis 170 m²/g.

30 Gemäß der Erfindung wird das Trägermaterial für die Stickoxid-Speicherkomponenten und für die oxidationsaktive Komponenten durch Dotieren des homogenen Mg-Al-Mischoxids mit Seltenerdoxiden erhalten. Unter „Dotieren“ wird im Rahmen dieser Erfindung das gleichmäßige Belegen der spezifischen Oberfläche des Mg-Al-

Mischoxids mit einem weiteren Oxid verstanden. Dies kann zum Beispiel durch Imprägnieren des Mg-Al-Mischoxids mit Vorläuferverbindungen der gewünschten Seltenerdoxide, Trocknen und Calcinieren des imprägnierten Materials erfolgen. Die Calcinierung wird dabei bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 400 und 600 °C für die Dauer von 1 bis 5 Stunden vorgenommen. Gute Ergebnisse wurden mit einer Temperatur von 500 °C und einer Dauer von 2 Stunden erhalten.

Als Vorläuferverbindungen der Seltenerdoxide für die Dotierung des Mg-Al-Mischoxids eignen sich zum Beispiel die Nitrate und Acetate der Seltenerdmetalle.

Zur Herstellung des Stickoxid-Speichermaterials wird das Trägermaterial mit den Speicherkomponenten belegt. Dies erfolgt wieder bevorzugt durch Imprägnieren des Trägermaterials mit Vorläuferverbindungen der Speicherkomponenten. Nach Trocknen und Calcinieren des imprägnierten Trägermaterials liegt das fertige Speichermaterial vor. Trocknungs- und Calcinierbedingungen können gleich denen bei der Dotierung des Mg-Al-Mischoxids mit den Seltenerdoxiden gewählt werden.

Zur Bildung eines Speicherkatalysators wird das Speichermaterial mit einer oxidationsaktiven Komponente, insbesondere Platin, kombiniert, wobei als Trägermaterial für Platin ebenfalls das mit Seltenerdoxiden dotierte Mg-Al-Mischoxid verwendet wird. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Trägermaterials sowohl für die Speicherkomponenten als auch für die oxidationsaktiven Komponenten ergibt eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität des Stickoxid-Speicherkatalysators nach Alterung gegenüber dem in der Offenlegungsschrift EP 1 317 953 A1 beschriebenen Katalysator, bei dem lediglich Platin auf einem mit Ceroxid dotierten Mg/Al-Mischoxid geträgert wurde.

Das als Trägermaterial für Platin dienende und mit Seltenerdoxiden dotierte, homogene Magnesium-Aluminium-Mischoxid enthält bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 5 und weniger als 28 und insbesondere zwischen 10 und 25 Gew.-% Magnesiumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids. Die Dotierung mit Seltenerdoxiden beträgt bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials.

Es können zwei wesentliche Ausführungsformen des Speicherkatalysators unterschieden werden. Bei der ersten Ausführungsform sind Platin und die Speicherkomponente auf unterschiedlichen Teilmengen des Trägermaterials, das heißt auf unterschiedlichen Teilmengen des mit Seltenerdoxiden dotierten Mg/Al-Mischoxids, abgeschieden. Bei

der zweiten Ausführungsform ist Platin gemeinsam mit der Speicherkomponente auf dem Trägermaterial aufgebracht wird. In diesem zweiten Fall hat es sich als notwendig erwiesen, dem Speicherkatalysator noch zusätzlich eine Sauerstoff speichernde Komponente auf der Basis von Ceroxid, insbesondere ein Cer-Zirkon-Mischoxid (Ce-Zr-Mischoxid), zuzufügen.

Zur Verbesserung des Regenerationsverhaltens des Speicherkatalysators kann auf der oxidationsaktiven Komponente aus Platin noch zusätzlich Palladium aufgebracht werden. Um eine möglichst vollständige Umsetzung der während der Regeneration des Speicherkatalysators desorbierten Stickoxide zu erreichen, ist es zweckmäßig, dem Katalysator ein weiteres Trägermaterial hinzuzufügen, auf welchem Rhodium abgeschieden ist. Als Trägermaterial für Rhodium eignet sich aktives, gegebenenfalls stabilisiertes Aluminiumoxid. Bevorzugt wird ein mit 1 bis 10 Gew.-% Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid für diese Zwecke verwendet.

Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich besonders für die Reinigung der Abgase von Magermotoren, das heißt von mager betriebenen Benzinmotoren und von Dieselmotoren.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: Ermittlung des NO_x-Speicherwirkungsgrades

Figur 2: NO_x-Speicherwirkungsgrad für verschiedene Katalysatorformulierungen im Frischzustand

Figur 3: NO_x-Speicherwirkungsgrad für verschiedene Katalysatorformulierungen nach Ofenalterung

Figur 4: NO_x-Speicherwirkungsgrad für Bariumoxid auf unterschiedlichen Trägermaterialien

Figur 5: NO_x-Speicherwirkungsgrad für verschiedene Katalysatorformulierungen nach Ofenalterung

Ermittlung des NO_x-Speicherwirkungsgrades

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden komplette Katalysatoren hergestellt und ihr Speicherwirkungsgrad für die Stickoxide in Abhängigkeit von der

Abgastemperatur bestimmt. Der Speicherwirkungsgrad eines Katalysators ist die wichtigste Kenngröße zur Beurteilung seiner Leistungsfähigkeit. Sie beschreibt die Effizienz bezüglich der Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von Magermotoren.

5 Der NO_x-Speicherwirkungsgrad der Katalysatoren wurde an einer Modellgasanlage ermittelt. Hierzu wurden die Speicherkatalysatoren einem sogenannten Fett/Mager-Zyklus ausgesetzt, das heißt die Katalysatoren wurden abwechselnd von magerem und fettem Abgas bei einer definierten Temperatur durchströmt. Magere Abgaszusammensetzungen wurden durch Zuführen von Sauerstoff bei gleichzeitiger Unterbrechung der Zufuhr von Kohlenmonoxid und Wasserstoff eingestellt. Fette Abgaszusammensetzungen wurden durch die umgekehrte Vorgehensweise erzeugt.

10 Innerhalb der Magerphase wurden die Stickoxide vom jeweiligen Katalysator gespeichert. Während der Fettphasen wurden die Stickoxide wieder desorbiert und am Katalysator mit den reduktiven Komponenten Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe des Modellabgases zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt.

15 Figur 1 zeigt diese Verhältnisse in idealisierter Weise. Während der Messungen wies das Abgas eine konstante Konzentration von 500 vppm (Volumen ppm) an Stickstoffmonoxid (NO) auf. Die in den Speicherkatalysator eintretende Stickoxidkonzentration (NO_x-Ein) wird daher durch die gestrichelte Gerade in Figur 1 wiedergegeben. Die

20 Stickoxidkonzentration hinter dem Speicherkatalysator (NO_x-Aus) ist zunächst Null, da der frische Speicherkatalysator im Idealfall alle im Abgas enthaltenen Stickoxide bindet. Mit zunehmender Zeit wird der Speicherkatalysator mit Stickoxiden beladen und seine Speicherkapazität verringert sich. Dadurch werden zunehmend weniger Stickoxide am Speicherkatalysator gebunden, so daß hinter dem Katalysator eine ansteigende

25 Stickoxidkonzentration meßbar wird, die nach vollständiger Absättigung des Speicherkatalysators mit Stickoxiden sich der Eingangskonzentration angleichen würde. Daher muß nach einer gewissen Zeit (in Figur 1 nach 80 Sekunden) die Regeneration des Speicherkatalysators eingeleitet werden. Dies geschieht durch Anfetten des Abgases für die Dauer von etwa 10 Sekunden. Hierdurch werden die gespeicherten Stickoxide

30 desorbiert und im Idealfall am Speicherkatalysator vollständig umgesetzt, so daß während der Regenerationszeit keine Stickoxide hinter dem Speicherkatalysator meßbar sind. Danach wird wieder auf mageres Abgas umgeschaltet und die Einspeicherung von Stickoxiden beginnt von neuem.

Der momentane Speicherwirkungsgrad des Speicherkatalysators ist definiert als das Verhältnis

$$\frac{\text{NO}_x \text{ Ein} - \text{NO}_x \text{ Aus}}{\text{NO}_x \text{ Ein}}.$$

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, ist dieser Wirkungsgrad zeitabhängig. Zur Beurteilung der Speicherkatalysatoren wurde daher der über die jeweilige Speicherphase integrierte und über acht aufeinanderfolgende Speicherzyklen gemittelte Speicherwirkungsgrad S bestimmt:

$$S = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \int_{t=0}^{80} \frac{\text{NO}_x \text{ Ein} - \text{NO}_x \text{ Aus}}{\text{NO}_x \text{ Ein}} dt \times 100 [\%].$$

Der Speicherwirkungsgrad S ist somit keine Materialkonstante, sondern von den Parametern des gewählten Fett/Mager-Zyklus abhängig. Für die Beurteilung der hergestellten Speicherkatalysatoren wurden die folgenden Bedingungen gewählt:

Tabelle 1: Abgaszusammensetzung

Gaskomponente	Konzentration	
	während der Magerphase	während der Fettphase
CO	0,0 Vol.-%	4 Vol.-%
H ₂	0,0 Vol.-%	1,3 Vol.-%
O ₂	8,0 Vol.-%	0 Vol.-%
C ₃ H ₈	17 vppm	
C ₃ H ₆	33 vppm	
NO	500 vppm	
CO ₂	10,0 Vol.-%	
H ₂ O	10,0 Vol.-%	
N ₂	Rest	

Tabelle 2: Prozeßparameter des Fett/Mager-Zyklus

Parameter	während der Magerphase	während der Fettphase
GHSV	50000 h ⁻¹	
T	600 – 150 °C in Schritten von 80 °C	
λ	1,5	0,88
Dauer	80 s	10 s

- Die in den folgenden Beispielen untersuchten Katalysatorformulierungen bestehen aus verschiedenen Komponenten. Diese Komponenten wurden zu einer wäßrigen Beschichtungssuspension verarbeitet, mit welcher Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm⁻² (Anzahl der Strömungskanäle der Wabenkörper pro Querschnittsfläche) mit Hilfe eines Tauchverfahrens beschichtet wurden. Die beschichteten Wabenkörper wurden getrocknet und anschließend bei 500 °C für die Dauer von 2 Stunden an Luft calciniert.
- 5
- 10 Der Stickoxid-Speicherwirkungsgrad der beschichteten Wabenkörper wurde wie oben beschrieben in einer Modellgasanlage im Frischzustand und nach Alterung ermittelt. Zwecks Alterung wurden die Katalysatoren bei einer Temperatur von 850 °C für die Dauer von 24 Stunden an Luft gelagert. Vor einer Messung wurden die Katalysatoren zunächst unter den Modell-Abgasbedingungen auf 600 °C aufgeheizt. Danach wurde
- 15 die Abgastemperatur in Schritten von 80 °C bis auf 150 °C gesenkt. Für jede Temperaturstufe wurde der NOx-Speicherwirkungsgrad ermittelt.
- In den Figuren 2 bis 5 sind die auf diese Weise ermittelten Speicherwirkungsgrade für verschiedene Speicherkatalysatoren in Abhängigkeit von der Abgastemperatur aufgetragen. Tabelle 3 enthält die Zusammensetzung der Beschichtungen der untersuchten
- 20 Katalysatoren. Spalte 1 enthält die Beschichtungskomponenten, aus denen sich die Katalysatoren zusammensetzen. Die Beschichtungskomponenten enthalten das jeweilige Trägermaterial und die darauf abgeschiedenen katalytisch aktiven Komponenten. Die Konzentrationen von Trägermaterial und katalytisch aktiven Komponenten bezogen auf das Volumen der Katalysatorkörper sind in den Spalten 2 bis 6 angegeben.
- 25 In der ersten Spalte bedeuten:
1. Mg-Al-Oxid: homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Gewichtsverhältnis der oxidischen Komponenten Al₂O₃ : MgO = 80 : 20

- | | | |
|---|---|--|
| | 2. CeO ₂ /Mg-Al-Oxid: | mit CeO ₂ dotiertes Magnesium-Aluminium-Mischoxid |
| | 3. Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid: | auf 2. geträgertes Platin |
| | 4. Pd[Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]: | auf 3. abgeschiedenes Palladium |
| | 5. Ce-Zr-Oxid: | Cer-Zirkon Mischoxid (90/10) |
| 5 | 6. Rh/Al-Oxid: | auf Aluminiumoxid geträgertes Rhodium |

In einigen Beispielen wurden die katalytisch aktiven Komponenten durch Imprägnieren gleichzeitig auf zwei Trägeroxiden aufgebracht. In diesen Fällen ist in der Tabelle 3 nur die Gesamtkonzentration der katalytisch aktiven Komponente (zum Beispiel Platin oder Bariumoxid) auf beiden Materialien angegeben. Die Herstellung des Mischoxidpulvers Mg-Al-Oxid wurde in der EP 1 317 953 A1 eingehend beschrieben.

Beispiel 1: (Katalysator K1)

Es wurde ein Speicherkatalysator gemäß Anspruch 6 hergestellt. Hierzu wurde zunächst das Mg-Al-Mischoxid mit Ceroxid durch Imprägnieren mit Cernitrat und anschließend dem Calcinieren mit Ceroxid dotiert. Im dotierten Trägermaterial lagen die oxidischen Komponenten mit folgenden Gewichtsverhältnissen zueinander vor:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{CeO}_2 = 72 : 18 : 10$$

Das fertige Material wies eine BET-Oberfläche von 105 m²/g auf. 102,8 g dieses Materials wurden mit einer wäßrigen Lösung von in Ethanolamin gelöster Hexahydroxoplatinsäure (H₂Pt(OH)₆) imprägniert, getrocknet und bei 500 °C an Luft calciniert, so daß es 3,18 Platin enthielt.

126,3 g desselben Materials wurden zur Anfertigung des Speichermaterials mit Bariumacetat imprägniert und anschließend calciniert (500 °C; 2 Stunden). Das fertige Speichermaterial enthielt 25,3 g Barium, berechnet als Oxid.

Beide Pulvermaterialien wurden in Wasser suspendiert. Die Suspension wurde auf eine Partikelgröße von 3-5 µm (d₅₀) gemahlen und mittels eines Tauchverfahrens auf einen handelsüblichen Wabenkörper aus Cordierit mit 62 Zellen pro Quadratzentimeter aufgebracht. Der auf diese Weise beschichtete Wabenkörper wurde bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend erfolgte eine zweistündige Calcinierung des beschichteten Wabenkörpers bei 500 °C.

Beispiel 2: (Katalysator K2)

Zur Herstellung von Katalysator K2 gemäß Patentanspruch 7 wurde das mit Ceroxid dotierte Mg-Al-Oxid zunächst mit Bariumacetat imprägniert, getrocknet und calciniert und anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben mit Platin belegt. Außerdem wurde dem
5 Katalysator ein Cer-Zirkon-Mischoxid zugefügt.

Vergleichsbeispiel 1: (Vergleichskatalysator VK1)

Als Vergleichskatalysator wurde ein Katalysator gemäß der EP 1 317 953 A1 hergestellt. Er unterschied sich von den beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren K1 und K2 dadurch, daß die Speicherkomponente Bariumoxid nicht auf dem mit Ceroxid dotiertem
10 Mg-Al-Oxid abgeschieden wurde sondern auf einem Cer-Zirkon-Mischoxid.

Die Figuren 2 und 3 zeigen die Messungen des Speicherwirkungsgrades in Abhängigkeit der Abgastemperatur vor dem Katalysator für die Katalysatoren K1, K2 und VK1 im frischen Zustand (Figur 2) und nach Alterung (Figur 3).

Katalysator K2 weist den breitesten Arbeitsbereich auf. K1 ist bei hohen Abgastemperaturen etwas besser als der Vergleichskatalysator. Bei niedrigen Abgastemperaturen weist dieser Katalysator jedoch Nachteile gegenüber dem Vergleichskatalysator auf.
15

Nach Alterung ist Katalysator K2 immer noch über den gesamten Arbeitsbereich besser als der Vergleichskatalysator. Katalysator K1 weist nach Alterung sogar wesentlich höhere Wirkungsgrade bei hohen Temperaturen auf als der Vergleichskatalysator und sogar als Katalysator K2.
20

Diese Ergebnisse belegen die positive Wirkung des erfindungsgemäßen Stickoxid-Speichermaterials auf die katalytische Aktivität und Alterungsstabilität der Speicherkatalysatoren.

Beispiel 3; Vergleichsbeispiele 2 und 3 (Katalysatoren K3, VK2 und VK3)

Diese Versuchsserie zeigt, daß die für K1 und K2 ermittelten Verbesserungen im katalytischen Verhalten eng mit der Dotierung des Mg-Al-Oxids mit Ceroxid zu tun haben.
25

Katalysator K3 wurde ähnlich aufgebaut wie Katalysator K1. Zur Verbesserung seines Regenerationsverhaltens wurde die mit Platin belegte, oxidationsaktive Beschichtungs-

komponente noch zusätzlich mit Palladium imprägniert und außerdem wurde der Katalysatormasse noch ein mit Rhodium belegtes Aluminiumoxid zugefügt.

5 Zur Herstellung des mit Rhodium belegten Aluminiumoxids wurde ein mit 3 Gew.-% Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid (BET-Oberfläche: 202 m²/g) vorgelegt und mit einer Rhodiumnitratlösung imprägniert, getrocknet und bei 500 °C an Luft calciniert.

10 Für die Vergleichskatalysatoren wurde das für Bariumoxid verwendete Trägermaterial des Katalysators K1 zum einen durch eine physikalische Mischung aus dem homogenen Mg-Al-Mischoxid und einem Cer-Zirkon-Mischoxid (Vergleichskatalysator VK2) und zum anderen durch eine physikalische Mischung aus dem Mg-Al-Mischoxid und Ceroxid (Vergleichskatalysator VK3) ersetzt. Vergleichskatalysator VK3 wies dieselbe Elementzusammensetzung wie Katalysator K3 auf. Der Unterschied zwischen beiden Katalysatoren bestand lediglich in der Anordnung der oxidischen Materialien zueinander (Dotierung des Mg-Al-Mischoxids mit Ceroxid im Falle K1 und physikalische Mischung des Mg-Al-Mischoxids mit Ceroxid im Falle VK3).

15 Die Meßergebnisse zum Speicherwirkungsgrad dieser Katalysatoren (siehe Figur 4) zeigen, daß Katalysator K3 (Ceroxid dotiertes Mg-Al-Mischoxid als Trägermaterial für Bariumoxid) deutlich bessere katalytische Eigenschaften aufweist als die Vergleichskatalysatoren VK2 und VK3, welche physikalische Mischungen als Trägermaterial für Bariumoxid verwenden.

20 **Beispiele 3 bis 5 und Vergleichsbeispiel 4 (Katalysatoren K3 bis K5 und VK4)**

Vergleichskatalysator VK4 entspricht in seiner Formulierung dem Katalysator K7a aus der EP 1 317 953 A1. Dieser Katalysator wurde mit den Katalysatoren K3 und K4 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3) verglichen, die in ihrem prinzipiellen Aufbau den beiden Ausführungsformen gemäß den Ansprüchen 4 und 5 entsprechen. Außerdem wurde noch ein Katalysator (K5) entsprechend K3 angefertigt, dessen Stickoxid-Speicherfähigkeit bei tiefen Temperaturen durch eine zusätzliche Menge an Ce-Zr-Oxid erhöht wurde.

30 Die Ergebnisse der Messung der Speicherwirkungsgrade an diesen Katalysatoren nach Alterung zeigt Figur 5. Der Vergleichskatalysator weist nach Alterung über den gesamten Arbeitsbereich deutlich schlechtere Wirkungsgrade als die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Katalysatoren

Beschichtungskomponenten	Träger- material [g/l]	Katalytisch aktive Komponenten			
		Platin [g/l]	Palladium [g/l]	Rh [g/l]	BaO [g/l]
Katalysator K1					
Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	102,8	3,18			
BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	126,3				25,3
Katalysator K2					
Pt/BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	102,8	3,18			25,3
Ce-Zr-Oxid	126,3				
Vergleichskatalysator VK1					
Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	102,8	3,18			
BaO/Ce-Zr-Oxid	126,3				25,3
Katalysator K3					
Pd[Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]	102,8	3,18	1,06		
BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	126,3				25,3
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	
Vergleichskatalysator VK2					
Pd[Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]	102,8	3,18	1,06		
BaO/(Mg-Al-Oxid+Ce-Zr-Oxid)					25,3
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	
Vergleichskatalysator VK3					
Pd[Pt/BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]	102,8	3,18	1,06		
BaO/(Mg-Al-Oxid + CeO ₂)					25,3
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	
Katalysator K4					
Pd[Pt/BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]	102,8	3,18	1,06		25,3
Ce-Zr-Oxid	126,3				
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	

Beschichtungskomponenten	Träger- material [g/l]	Katalytisch aktive Komponenten			
		Platin [g/l]	Palladium [g/l]	Rh [g/l]	BaO [g/l]
Katalysator K5					
Pd[Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid]	102,8	3,18	1,06		
BaO/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	126,3				25,3
Ce-Zr-Oxid	126,3				
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	
Vergleichskatalysator VK4					
Pt/CeO ₂ /Mg-Al-Oxid	102,8	3,18	1,06		
BaO/Ce-Zr-Oxid	126,3				25,3
Rh/Al-Oxid	10,0			0,35	

Patentansprüche

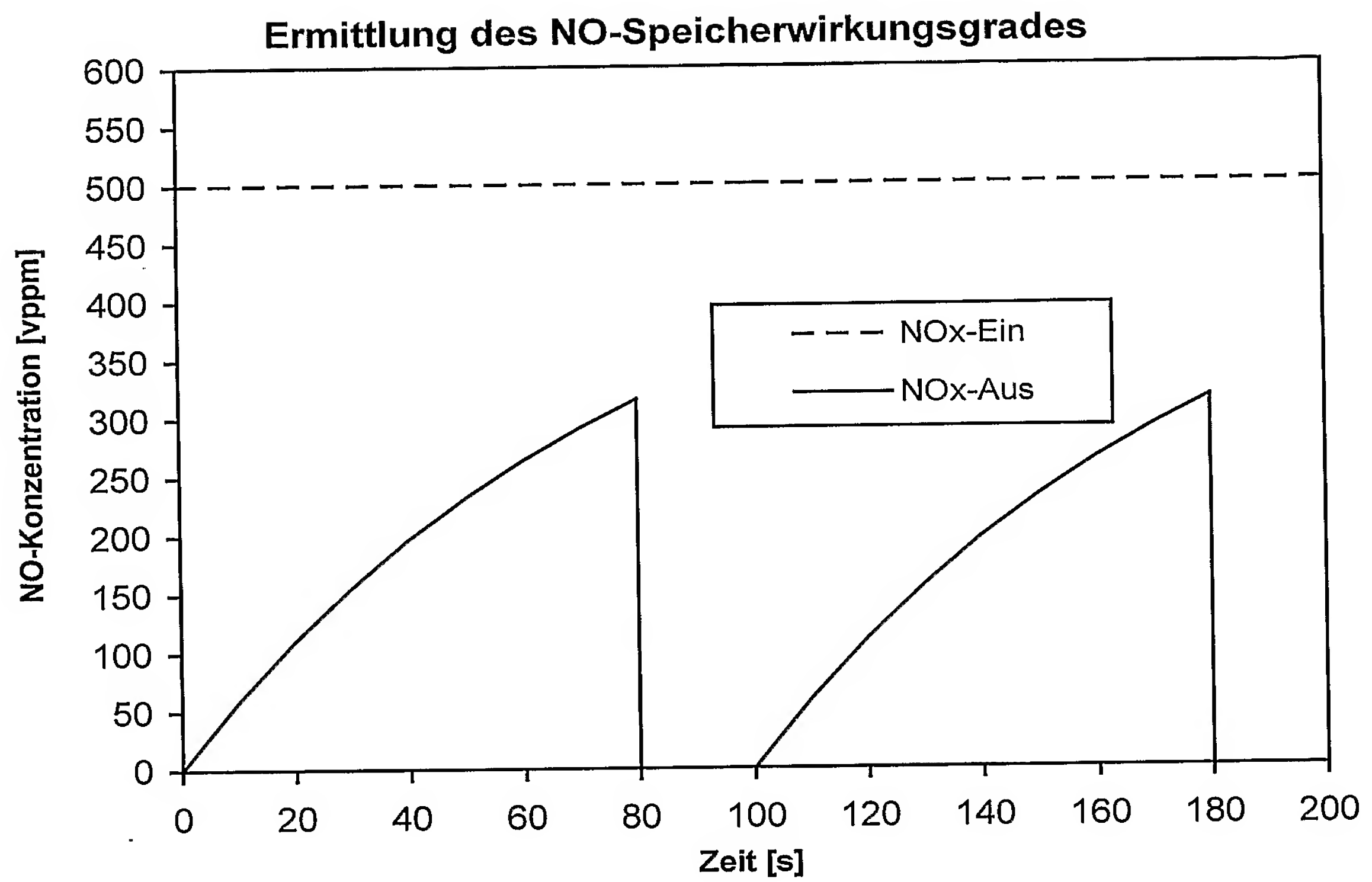
1. Stickoxid-Speichermaterial enthaltend wenigstens eine Stickoxid-Speicher-
komponente auf einem mit Seltenerdoxiden dotierten, homogenen Magnesium-
Aluminium-Mischoxid als Trägermaterial, wobei das Magnesium-Aluminium-
5 Mischoxid 1 bis 30 Gew.-% Magnesiumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Magnesium-Aluminium-Mischoxids, enthält.
2. Stickoxid-Speichermaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Seltenerdoxide Oxide von Elementen aus der Gruppe bestehend aus Cer,
10 Praseodym, Neodym, Lanthan, Samarium und Mischungen davon umfaßt.
3. Stickoxid-Speichermaterial nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei den Seltenerdoxiden um Cer und/oder Praseodymoxid handelt.
4. Stickoxid-Speichermaterial nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Stickoxid-Speicherkomponenten Oxide, Carbonate oder Hydroxide von
Elementen aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium, Bari-
um, den Alkalimetallen oder Mischungen davon umfaßt.
5. Stickoxid-Speichermaterial nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß das Trägermaterial 5 bis 15 Gew.-% Seltenerdoxide, bezogen auf das Ge-
samtgewicht des Trägermaterials, enthält.
6. Stickoxid-Speicherkatalysator, welcher Platin als oxidationsaktive Komponente
und ein Stickoxid-Speichermaterial enthält,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei dem Stickoxid-Speichermaterial um ein Material nach einem der
Ansprüche 1 bis 5 handelt und als Trägermaterial für Platin ebenfalls ein mit Sel-
tenerdoxiden dotiertes, homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid dient.
7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß Platin auf dem Stickoxid-Speichermaterial abgeschieden ist und der Kataly-

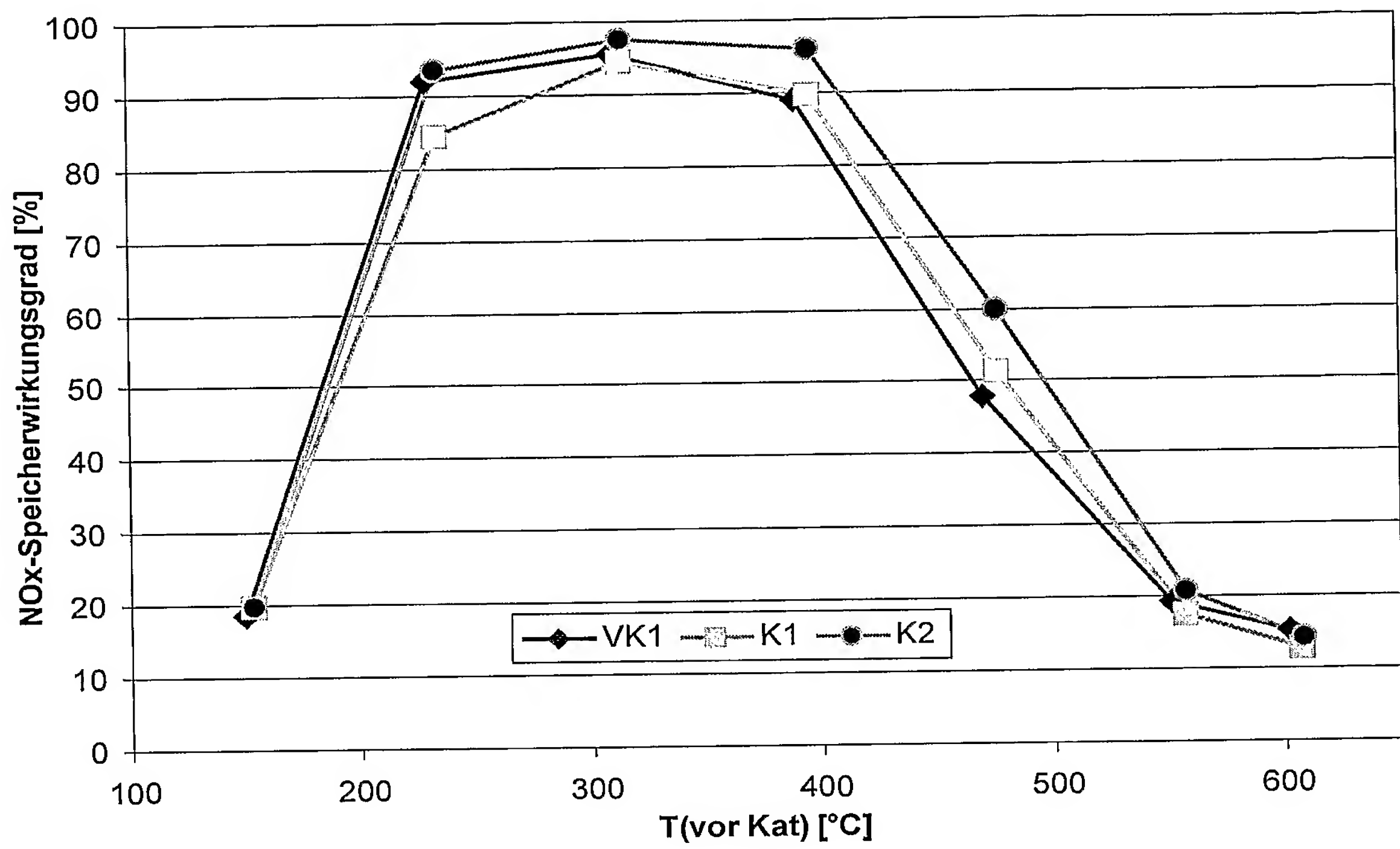
sator zusätzlich ein Sauerstoff speicherndes Material auf der Basis von Ceroxid enthält.

- 5 8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß er zusätzlich Palladium enthält.
9. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß er zusätzlich Rhodium auf Aluminiumoxid enthält.
- 10 10. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß er zusätzlich Rhodium auf Aluminiumoxid enthält.
- 15 11. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das als Trägermaterial für Platin dienende und mit Seltenerdoxiden dotierte,
homogene Magnesium-Aluminium-Mischoxid 1 bis 30 Gew.-% Magnesiumoxid,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids und 5
bis 15 Gew.-% Seltenerdoxide, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermate-
rials, enthält.
- 20 12. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Katalysator 3 bis 25 Gew.-% an Stickoxid-Speicherkomponenten, berech-
net als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatormaterials, ent-
hält.
- 25 13. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Katalysator 5 bis 10 Gew.-% an Stickoxid-Speicherkomponenten, berech-
net als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatormaterials, ent-
hält.
- 30 14. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß er in Form einer Beschichtung auf einem inerten Wabenkörper aus Keramik
oder Metall aufgebracht ist.

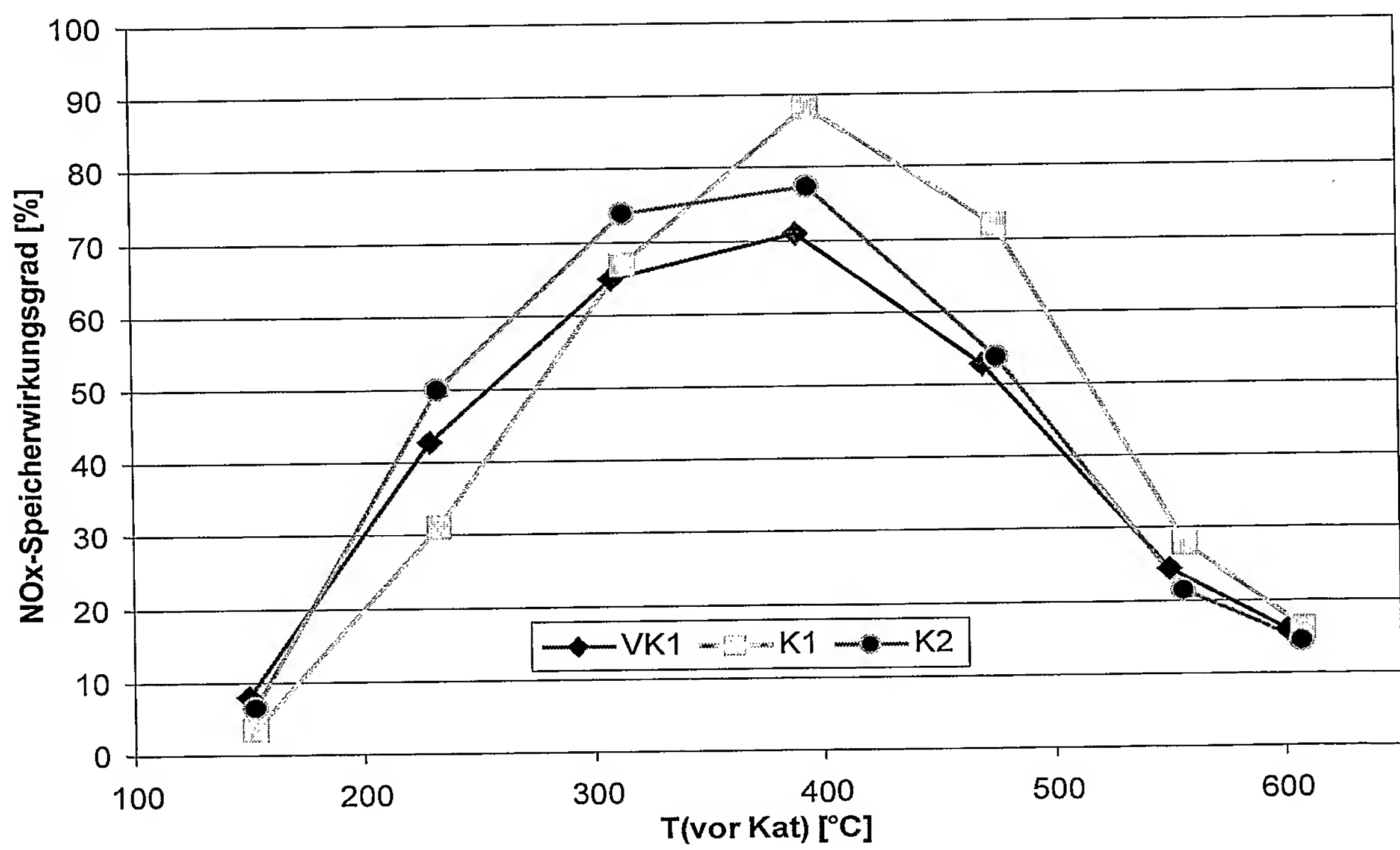
Zusammenfassung

- Es wird ein Stickoxid-Speichermaterial auf der Basis von Speicherverbindungen von Elementen aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, den Alkalimetallen, den Seltenerdmetallen oder Mischungen davon beschrieben, welches als
- 5 Trägermaterial für die Speicherverbindungen ein mit Ceroxid dotiertes homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid aufweist. Stickoxid-Speicher-katalysatoren unter Verwendung dieses Speichermaterials weisen einen breiten Arbeitsbereich einen hohen Speicherwirkungsgrad und eine gute Alterungsbeständigkeit auf.

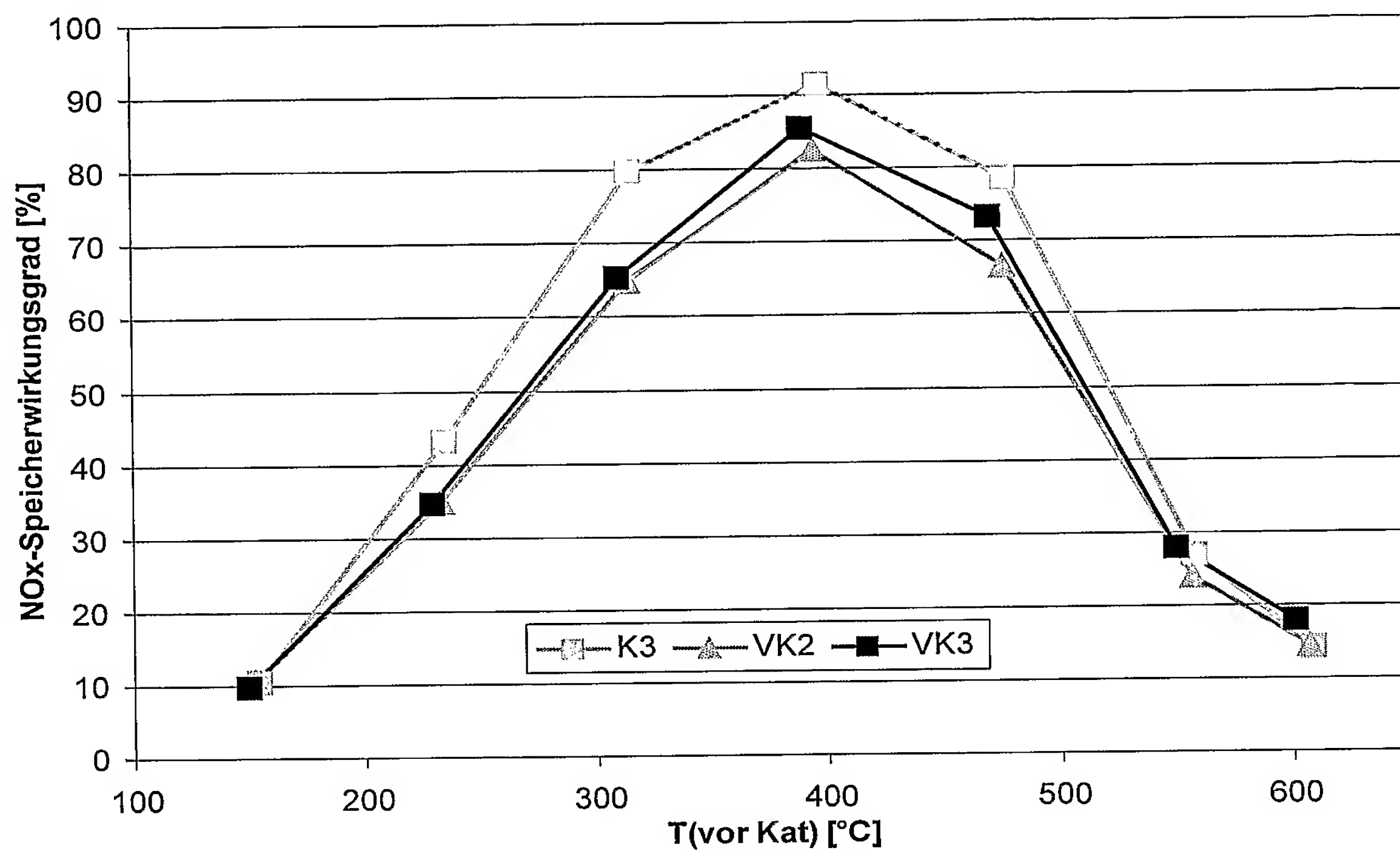
**Figur 1**



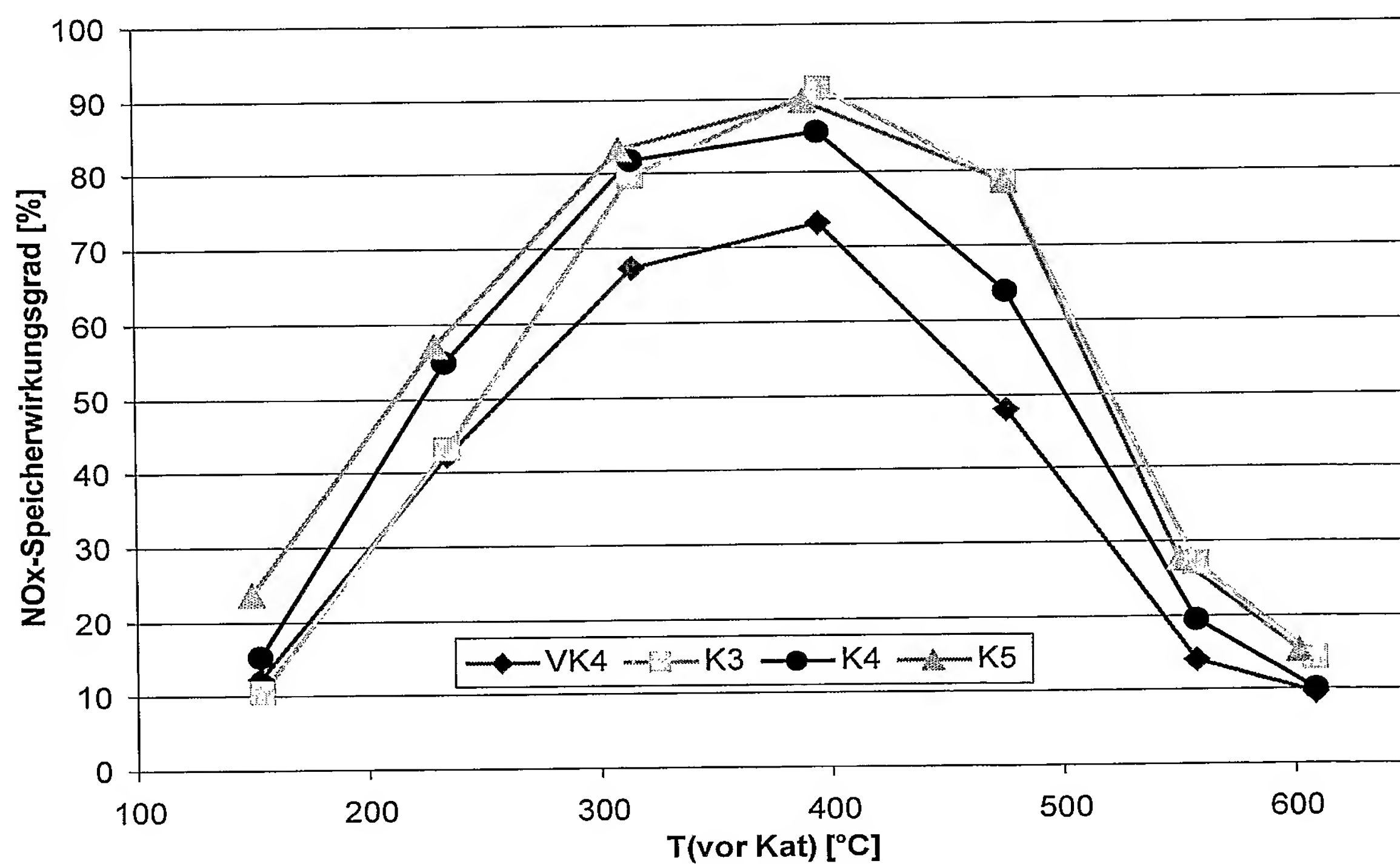
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5